

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Yasumitsu FUJINO et al.

Application No.: Unassigned

Filing Date: March 1, 2004

Title: TONER AND PRODUCTION PROCESS FOR THE SAME

Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned

Confirmation No.: Unassigned

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s): 2003-331120

Filed: September 24, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By

Platon N. Mandros

Registration No. 22,124

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Date: March 1, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 4 日
Date of Application:

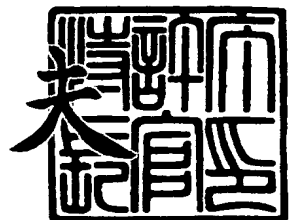
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 1 1 2 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 3 1 1 2 0]

出 願 人 ミノルタ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 3 1 0 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 TL04812
【提出日】 平成15年 9月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ
 株式会社内
 【氏名】 藤野 泰光
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ
 株式会社内
 【氏名】 上田 昇
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ
 株式会社内
 【氏名】 小島 誠司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ
 株式会社内
 【氏名】 中村 光俊
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ
 株式会社内
 【氏名】 植田 秀昭
【特許出願人】
 【識別番号】 000006079
 【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社
 【代表者】 太田 義勝
【代理人】
 【識別番号】 100087572
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松川 克明
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009656
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9716125

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面が樹脂を用いた被覆層によって被覆されてなる静電荷像現像用トナーにおいて、上記のコア粒子が、分散液中に分散された少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とが凝集・融着されて形成されると共に、上記の被覆層が2層以上形成され、最外の被覆層以外の被覆層とコア粒子との少なくとも1つにワックスを添加しており、上記のコア粒子の体積平均粒径 r と上記の被覆層全体の平均厚み d とが $0.01 \leq d/r \leq 0.6$ の関係を満たすと共に、コア粒子の表面に被覆層が形成されたトナー粒子の体積平均粒径 $D50$ が $2 \sim 8 \mu m$ の範囲であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】

請求項 1 に記載した静電荷像現像用トナーにおいて、上記の最外の被覆層を構成する樹脂のガラス転移温度 T_g が $55^\circ C$ 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載した静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、分散液中に分散された少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集・融着させてコア粒子を形成する工程と、コア粒子が分散された分散液に樹脂微粒子の分散液を添加し、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集・融着させて被覆層を形成する工程とを有し、上記の被覆層を形成する工程を2回以上繰り返して行い、上記のコア粒子を形成する工程と最外の被覆層以外の被覆層を形成する工程との少なくとも1つの工程において離型剤を添加させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載した静電荷像現像用トナーの製造方法において、分散液中に分散された少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集・融着させるのに無機金属塩を添加させると共に、上記の樹脂微粒子のガラス転移温度 T_g 以上に加熱させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 又は請求項 4 に記載した静電荷像現像用トナーの製造方法において、コア粒子が分散された分散液に樹脂微粒子の分散液を添加し、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集・融着させて被覆層を形成するにあたり、無機金属塩を添加させると共に、上記の被覆層に用いる樹脂微粒子のガラス転移温度 T_g 以上に加熱させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 6】

請求項 3 ～ 5 の何れか1項に記載した静電荷像現像用トナーの製造方法において、分散液中に少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とを分散させるにあたり、曇点が上記の樹脂微粒子のガラス転移温度 T_g 以上のノニオン系界面活性剤を用い、このノニオン系界面活性剤の曇点以上の温度に加熱して、上記の樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集・融着させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 7】

請求項 3 ～ 6 の何れか1項に記載した静電荷像現像用トナーの製造方法において、コア粒子が分散された分散液に樹脂微粒子の分散液を添加し、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集・融着させて被覆層を形成するにあたり、曇点が被覆層に用いる樹脂微粒子のガラス転移温度 T_g 以上のノニオン系界面活性剤を用い、このノニオン系界面活性剤の曇点以上の温度に加熱して、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集・融着させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】静電荷像現像用トナー及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、複写機やプリンター等の画像形成装置において、感光体に形成された静電荷像を現像するのに使用する静電荷像現像用トナー及びその製造方法に係り、特に少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面が樹脂を用いた被覆層によって被覆された静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、複写機やプリンター等の画像形成装置においては、感光体に形成された静電荷像を現像するのに静電荷像現像用トナーが使用されている。

【0003】

そして、このような静電荷像現像用トナーを製造するにあたっては、樹脂中に着色剤やワックス等の添加剤を加え、これを加熱溶解させて混練し、この混練物を冷却させた後、これを粉砕して所定の粒径になった静電荷像現像用トナーを製造する粉砕法が広く用いられている。

【0004】

しかし、このような粉砕法によって静電荷像現像用トナーを製造する場合、製造されたトナーの粒径のばらつきが大きく、生産効率が悪くて、コストが高くつき、特に粒径の小さいトナーを製造する場合には、収率が著しく低下する等の問題があった。

【0005】

このため、近年においては、静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、トナー粒子の形状や粒度分布を任意に制御できる製造法として乳化重合凝集法が提案されている。

【0006】

ここで、上記の乳化重合凝集法により静電荷像現像用トナーを製造するにあたっては、樹脂微粒子の分散液を乳化重合によって調製する一方、着色剤微粒子の分散液及び必要に応じて離型剤として用いるワックスの分散液等を調製し、これらを混合、攪拌しながら無機金属塩等の適当な凝集剤を添加して、上記の樹脂微粒子と着色剤微粒子等とを凝集させた後、加熱させてこれらを融着させてトナーを製造するようにしている。

【0007】

しかし、このようにしてトナーを製造した場合、着色剤や離型剤として用いるワックス等がトナーの表面に露出し、これによりトナーの環境安定性が低下し、環境変動によってトナーの帯電量が変化して、形成される画像の濃度が変動したり、形成される画像にカブリが発生し、またカラー画像を形成する場合には色調が変化する等の問題があった。

【0008】

また、近年においては、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含む芯物質を樹脂外殻に封入させたカプセルトナーが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、このカプセルトナーの場合、水中油滴型エマルジョンを界面重合させてカプセルトナーを製造するため、トナーの粒度分布を制御することが難しく、粒径分布がブロードになりすぎるといった問題があった。

【0009】

また、少なくともバインダー樹脂とカプセル化された着色剤とを用いたトナーが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。しかし、このトナーの場合、着色剤がトナー粒子の表面に露出するのを十分に抑制することは困難であった。

【0010】

さらに、少なくとも重合体一次粒子及び着色剤を含有する粒子凝集体に、樹脂微粒子を付着又は固着させた静電荷像現像用トナーにおいて、上記の重合体一次粒子にワックスを含有させたものも提案されている（例えば、特許文献3参照。）。しかし、このトナーにおいては、重合体一次粒子のガラス転移温度 T_g 未満の低温で上記の重合体一次粒子及び

着色剤粒子を凝集させた後、融着を行うため、この粒子凝集体に樹脂微粒子を付着又は固着させて静電荷像現像用トナーを製造する場合、この粒子凝集体と樹脂微粒子とが混合し、トナーの定着性や耐熱保管性や耐ストレス性等の特性を制御することが困難になるという問題があった。

【特許文献1】特開平5-297622号公報

【特許文献2】特開平11-7163号公報

【特許文献3】特開2002-82487号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

この発明は、複写機やプリンター等の画像形成装置において、感光体に形成された静電荷像を現像するのに使用する静電荷像現像用トナーにおける上記のような問題を解決することを課題とするものである。

【0012】

すなわち、この発明においては、着色剤や離型剤等がトナー粒子の表面に露出するのを抑制し、環境変動等によってトナーの帯電量が変動するのを防止し、形成される画像の濃度の変動したり、形成される画像にカブリが発生したりするのが抑制されて、良好な画像が安定して得られるようにすることを目的としている。

【0013】

また、この発明においては、トナーの耐熱保管性を向上させると共に、定着時にトナーがオフセットされるのを防止することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

この発明における静電荷像現像用トナーにおいては、上記のような課題を解決するため、少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面が樹脂を用いた被覆層によって被覆されてなる静電荷像現像用トナーにおいて、上記のコア粒子を、分散液中に分散された少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集・融着させて形成すると共に、上記の被覆層を2層以上形成し、最外の被覆層以外の被覆層とコア粒子との少なくとも1つに離型剤を含有させ、上記のコア粒子の体積平均粒径 r と上記の被覆層全体の平均厚み d とが $0.01 \leq d/r \leq 0.6$ の関係を満たすと共に、コア粒子の表面に被覆層が形成されたトナー粒子の体積平均粒径 $D50$ が $2 \sim 8 \mu m$ の範囲になるようにしたのである。

【0015】

また、上記のような静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、分散液中に分散された少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集・融着させてコア粒子を形成する工程と、コア粒子が分散された分散液に樹脂微粒子の分散液を添加し、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集・融着させて被覆層を形成する工程を2回以上繰り返して行い、上記のコア粒子を形成する工程と最外の被覆層以外の被覆層を形成する工程との少なくとも1つの工程において離型剤を添加させるようにしたのである。

【発明の効果】

【0016】

この発明における静電荷像現像用トナーにおいては、上記のように少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子を、分散液中に分散された少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集・融着させて形成するようにしたため、粒径分布のシャープなトナーが得られるようになる。

【0017】

また、この発明における静電荷像現像用トナーにおいては、上記のようにコア粒子の表面を、樹脂を用いた2層以上の被覆層によって被覆させると共に、コア粒子の体積平均粒径 r と上記の被覆層全体の平均厚み d とが $0.01 \leq d/r \leq 0.6$ の関係を満たすようにしたため、着色剤等がトナー粒子の表面に露出するのが抑制されて、環境変動等によってトナーの帯電量が変動するのが防止され、形成される画像の濃度の変動したり、形成さ

れる画像にカブリが発生するのが抑制されるようになる。

【0018】

また、この発明における静電荷像現像用トナーにおいては、上記のように離型剤を、最外の被覆層以外の被覆層とコア粒子との少なくとも1つに含有させるようにしたため、離型剤がトナー粒子の表面に露出してトナーの耐熱保管性が低下するのが抑制されると共に、最外の被覆層以外の被覆層に含有された離型剤によって定着時にトナーがオフセットされるのが防止されるようになる。

【0019】

また、この発明における静電荷像現像用トナーにおいては、上記のようにコア粒子の表面に被覆層が形成されたトナー粒子の体積平均粒径D50が $2 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲になるようにしたため、トナーが小さくなりすぎて、帯電制御や現像時における搬送が困難になるのが抑制されると共に、高品位な画像が得られるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、この発明の実施形態に係る静電荷像現像用トナー及びその製造方法について説明する。

【0021】

この発明の実施形態に係る静電荷像現像用トナーにおいては、少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子を、分散液中に分散された少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集・融着させて形成し、このコア粒子の表面が樹脂を用いた被覆層によって被覆するにあたり、被覆層を2層以上形成し、最外の被覆層以外の被覆層とコア粒子との少なくとも1つに離型剤を含有させ、上記のコア粒子の体積平均粒径 r と上記の被覆層全体の平均厚み d とが $0.01 \leq d/r \leq 0.6$ の関係を満たすと共に、コア粒子の表面に被覆層が形成されたトナー粒子の体積平均粒径D50が $2 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲になるようにしている。

【0022】

ここで、コア粒子の体積平均粒径 r と上記の被覆層全体の平均厚み d とが $0.01 \leq d/r \leq 0.6$ の範囲になるようにしたのは、 d/r の値が 0.01 未満になると、着色剤等がトナー粒子の表面に露出するのを十分に抑制することが困難になる一方、 d/r の値が 0.6 を越えると、被覆層が厚くなりすぎて、得られる画像濃度が低下するためである。なお、好ましくは上記の d/r の値が $0.01 \sim 0.3$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.1$ の範囲になるようにする。

【0023】

また、コア粒子の表面に被覆層が形成されたトナー粒子の体積平均粒径D50が $2 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲になるようにしたため、上記のようにトナーが小さくなりすぎて、帯電制御や現像時における搬送が困難になるのが抑制されると共に、高品位な画像が得られるようにするためであり、好ましくは、その体積平均粒径が $2 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲になるようにする。

【0024】

そして、上記のような静電荷像現像用トナーを製造するにあたっては、分散液中に分散された少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集・融着させてコア粒子を形成する工程と、コア粒子が分散された分散液に樹脂微粒子の分散液を添加し、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集・融着させて被覆層を形成する工程とを行うようにし、上記の被覆層を形成する工程を2回以上繰り返して行い、上記のコア粒子を形成する工程と最外の被覆層以外の被覆層を形成する工程との少なくとも1つの工程において離型剤を添加させるようにする。

【0025】

ここで、上記のコア粒子や被覆層の形成に用いる樹脂微粒子を構成する樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、及び芳香族ビニル系樹脂等のラジカル重合型樹脂、ポリエステル系樹脂等の縮重合型樹脂等を用いることができ、一般にはその体積平均粒径が $80 \sim 200 \text{nm}$ の範囲のものを用いるようにし、樹脂微粒子の凝集時や被覆時における付着速度やその厚みを適切に制御するため、好ましくは $100 \sim 150 \text{nm}$ 程

度のものを用いるようにする。

【0026】

また、上記の樹脂微粒子は湿式法によって製造することができ、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、乳化分散法等によって製造することができるが、粒径を容易に調整できる乳化重合法によって製造することが好ましい。

【0027】

ここで、乳化重合法によって上記の樹脂微粒子を製造するにあたっては、例えば、界面活性剤及びラジカル重合開始剤を含む水系媒体中に、ラジカル重合性単量体溶液の液滴を形成し、上記のラジカル重合開始剤により液滴状態にあるラジカル重合性単量体を乳化重合させるようにする。

【0028】

ここで、樹脂微粒子を製造するのに用いる上記のラジカル重合性単量体としては、例えば、芳香族系ビニル単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができ、特に、樹脂微粒子の分散安定性を高めるためには、酸性基を有するラジカル重合性単量体を含むことが好ましい。

【0029】

そして、上記の芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体及びその誘導体を用いることができる。

【0030】

また、上記の(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等を用いることができる。

【0031】

また、上記のビニルエステル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等を用いることができる。

【0032】

また、上記のビニルエーテル系単量体としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等を用いることができる。

【0033】

また、上記のモノオレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等を用いることができる。

【0034】

また、上記のジオレフィン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロプレン等を用いることができる。

【0035】

また、上記のハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等を用いることができる。

【0036】

また、上記の酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等のカルボン酸基含有単量体；スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等のスルホン酸基含有単量体を用いることができ、また酸性基を有するラジカル重合性単量体の全部又は一部は、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩又はカルシウム等のアルカリ土類金属塩の構造であつてもよい。

【0037】

また、ラジカル重合性単量体と酸性基を有するラジカル重合性単量体とを組み合わせる使用する場合、この酸性基を有するラジカル重合性単量体の割合が少ないと、樹脂微粒子の分散安定性を十分に高めることができない一方、酸性基を有するラジカル重合性単量体の割合が多くなりすぎると、酸性基による吸湿性が問題となるため、酸性基を有するラジカル重合性単量体の割合を0.1～20質量%、好ましくは0.1～15質量%の範囲になるようにする。

【0038】

また、得られるトナーの耐ストレス性等の特性を改良するために、ラジカル重合性の架橋剤を添加して、前記のラジカル重合性単量体と共重合させることも可能である。

【0039】

ここで、上記のラジカル重合性架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有する化合物を用いることができる。

【0040】

また、上記の樹脂の分子量を調整するため、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることも可能である。ここで、使用する連鎖移動剤は特に限定されるものではなく、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類及びスチレンダイマー等が使用することができる。

【0041】

また、上記のラジカル重合性単量体を重合させるのに用いる上記のラジカル重合開始剤は水溶性であればよく、例えば、過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等のアゾ系化合物、パーオキシド化合物等が用いることができる。

【0042】

さらに、上記ラジカル重合開始剤を、必要に応じて還元剤と組み合わせたレドックス系開始剤として使用してもよい。そして、このようにレドックス系開始剤を用いると、重合活性が上昇して、重合温度を低下させることができると共に、重合時間を短縮させることが期待できる。

【0043】

また、前記のラジカル重合性単量体を乳化重合させるにあたっては、乳化剤として界面活性剤を用いるようにし、このような界面活性剤としては、イオン性界面活性剤やノンイオン性界面活性剤を用いることができる。

【0044】

ここで、イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリアルアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（例えば、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、

カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等)等を用いることができる。

【0045】

また、ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等を用いることができ、また上記のイオン性界面活性剤と併用させることもできる。

【0046】

また、上記のノニオン性界面活性剤を上記のように乳化重合時における乳化剤として使用すると共に、上記のように樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集させる場合や、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集させる場合において、このノニオン性界面活性剤を分散された微粒子の凝集力を調整する目的で使用することもできる。すなわち、ノニオン性界面活性剤は、その曇点以上で粒子の分散安定化力が著しく低下するため、樹脂微粒子の分散液や着色剤微粒子の分散液の調製時等に適当な量のノニオン性界面活性剤を添加しておき、凝集させる際にその温度を上記の曇点以上の適当な温度に制御することにより、粒子間の凝集力を調整することが可能となる。

【0047】

また、上記の着色剤微粒子を得るにあたっては、着色剤を水系媒体中に分散させて調製することができる。

【0048】

ここで、着色剤としては、従来から一般に使用されている公知の顔料を使用することができ、例えば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ピグメント・イエロー185、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を用いることができる。

【0049】

また、このような着色剤を水系媒体中において分散させて着色剤微粒子を得るにあたっては、水系媒体に上記の着色剤を添加させると共に界面活性剤の濃度が臨界ミセル濃度以上になるようにし、この水系媒体中において上記の着色剤を分散機により分散させるようにする。ここで、界面活性剤としては、上記の樹脂微粒子を得るのに用いた界面活性剤と同様のものを用いることができ、また分散機としては、例えば、超音波分散機、機械的ホモジナイザーや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグライNDER、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機を用いることができる。

【0050】

そして、上記の樹脂微粒子と着色剤微粒子とを分散液中において凝集させるにあたっては、凝集剤として塩析剤を臨界凝集濃度以上になるように添加して、樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集させるようにする。

【0051】

ここで、塩析剤としては、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等の無機金属塩を用いることができる。そして、このアルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等の1価の金属を、またアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の2価の金属を用いることができ、さらにアルミニウム等の2価以上の金属を用いることができ、一般的には、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カル

シウム、バリウム等を用いるようにする。また、これらの塩としては、塩素塩、臭素塩、沃素塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0052】

また、上記のように凝集された樹脂微粒子と着色剤微粒子とを融着させて、所定の粒径になったコア粒子を調製するにあたっては、上記の樹脂微粒子のガラス転移温度 T_g 以上に加熱させるようにし、好ましくは $T_g \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ の範囲の温度で加熱させるようにする。これは、加熱温度が樹脂微粒子のガラス転移温度 T_g より低いと、粒子同士を十分に融着させることができない一方、 $T_g + 40^\circ\text{C}$ を越える温度になると、得られるコア粒子の粒径を適切に制御することができなくなるためである。

【0053】

また、上記のようにノニオン性界面活性剤を用いる場合においては、このノニオン性界面活性剤として、曇点が上記の樹脂微粒子のガラス転移温度 T_g 以上のものを用いるようにし、粒子同士を十分に融着させると共に、得られるコア粒子の粒径を適切に制御できるようにするため、好ましくは曇点が $T_g \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ の範囲のものをいい、この曇点以上に加熱させて、樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集させると共に融着させるようにする。

【0054】

また、上記のコア粒子を調製するにあたっては、上記の樹脂微粒子と着色剤微粒子との他に、帯電制御剤や磁性粉や離型剤等を含むさせることも可能である。

【0055】

ここで、帯電制御剤としては、従来から静電荷像現像用トナーの分野で帯電性を制御するために添加されている公知の帯電制御剤を使用することができ、例えば、フッ素系界面活性剤、サリチル酸金属錯体、アゾ系金属化合物のような含金属染料、マレイン酸を単量体成分として含む共重合体からなる高分子酸、第4級アンモニウム塩、ニグロシン等のアジン系染料、カーボンブラック等を使用することができる。なお、好ましい帯電量が得られるようにするためには、帯電制御剤の量を、被覆層を含めた樹脂全重量に対して 0.01～5重量部、好ましくは 0.05～3重量部の割合になるようにする。

【0056】

また、上記の離型剤としては、トナーにおいて一般に使用されている公知のワックスを使用することができ、例えば、ポリエチレンワックスやポリプロピレンワックス等のポリオレフィン系ワックス、カルナウバワックスやライスワックス等の天然ワックス、モンタンワックス、フィッシュートロブシュワックス、パラフィン系ワックス等を使用することができる。なお、上記の樹脂微粒子における樹脂としてポリエステル系樹脂を用いる場合においては、分散性を向上させる点から、酸化型のワックスを用いることが好ましい。

【0057】

また、離型剤の添加量は、定着分理性を高めるため、被覆層を含めた全体の樹脂 100重量部に対して 0.5～12重量部、好ましくは 1～10重量部の範囲になるようにする。なお、離型剤として2種以上のワックスを使用する場合は、これらの合計量が上記の範囲内になるようにする。

【0058】

また、上記のようにして得たコア粒子の表面に、樹脂を用いた被覆層を2層以上形成するにあたっては、上記のようにコア粒子が分散された分散液に樹脂微粒子の分散液を添加し、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集・融着させて被覆層を形成する工程を2回以上繰り返して行うようにする。

【0059】

ここで、被覆層に用いる上記の樹脂微粒子は、上記のコア粒子に用いる樹脂微粒子と同様にして製造することができる。

【0060】

また、上記のようにして被覆層を形成するにあたり、最外の被覆層を除く少なくとも1つの被覆層を形成する工程において前記のような離型剤を添加させ、離型剤が添加された被

覆層を設けるようにする。

【0061】

また、上記のようにコア粒子が分散された分散液に樹脂微粒子分散液を添加し、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集させるにあたっては、上記のコア粒子を形成する場合と同様に、凝集剤として、塩析剤を臨界凝集濃度以上になるように添加して、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集させるようにする。

【0062】

ここで、上記の塩析剤としては、コア粒子を形成する場合と同様のものを用いることができ、またコア粒子を形成する場合より価数の大きな凝集力の強い塩析剤を用いることにより、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集させる速度をさらに向上させることが可能になる。なお、価数の大きな塩析剤としては、例えば、3価のアルミニウム塩や4価のポリ塩化アルミニウム等を用いることができる。

【0063】

また、上記の被覆層を形成する樹脂微粒子の分散液において、樹脂微粒子の分散安定性を高めるためにノニオン系界面活性剤を用いる場合、このノニオン性界面活性剤として、曇点が上記の樹脂微粒子のガラス転移温度 T_g 以上のものを用いるようにし、好ましくは曇点が $T_g \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ の範囲のものを用いるようにする。これは、曇点が樹脂微粒子のガラス転移温度 T_g より低いと、粒子同士を十分に融着させることができない一方、 $T_g + 40^\circ\text{C}$ を越える温度になると、得られる粒子の粒径を適切に制御することができなくなるためである。

【0064】

そして、上記のようにコア粒子が分散された分散液に樹脂微粒子の分散液を添加させたものを、このノニオン系界面活性剤の曇点以上に加熱させて、コア粒子の表面に樹脂微粒子を凝集させると共に、この樹脂微粒子をコア粒子の表面に融着させるようにする。

【0065】

また、上記の実施形態における静電荷像現像用トナーに対しては、外添処理を施すことも可能であり、このような外添剤としては、例えば、トナーの流動性を調整するのに使用されている公知の無機微粒子を使用することができる。

【0066】

そして、このような無機微粒子としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクトム等の各種炭化物；窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種窒化物；ホウ化ジルコニウム等の各種ホウ化物；酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物；二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等の各種フッ化物；ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹸；滑石、ペントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0067】

また、後処理剤における付着性を制御するため、上記のシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等については、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス等の従来から使用されている疎水化処理剤や、フッ素系シランカップリング剤又はフッ素系シリコーンオイルや、アミノ基や第4級アンモニウム塩基を有するカップリング剤や、変性シリコーンオイル等の処理剤を用いて表面処理したものをを用いることが好ましい。

【0068】

なお、上記の無機微粒子としては、その平均1次粒径が $5 \sim 100 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ nm}$ のものを用いるようにする。これは、この

ような粒径の無機微粒子を使用することによって、トナーの付着応力を有効に制御できるためである。

【0069】

また、トナーにこのような無機微粒子を添加させる量をG（重量%）、上記のトナー粒子の体積平均粒径をD50（ μm ）とした場合、トナーにおける流動性等の効果を高めるため、D50×Gの値が4～14、好ましくは5～13.5、より好ましくは6～13の範囲になるようにする。

【0070】

また、外添剤としては、上記のような無機微粒子の他に、有機微粒子を外添させることもできる。

【0071】

ここで、このような有機微粒子としては、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、（メタ）アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テトラフルオロエチレン、シリコン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の微粒子を、クリーニング助剤等の目的で添加させることができる。

【0072】

なお、上記の実施形態における静電荷像現像用トナーは、フルカラー画像形成装置において使用される各色のカラートナーとしても、モノクロ画像形成装置において使用されるモノクロトナーとして使用することができる。

【0073】

ここで、この実施形態における静電荷像現像用トナーにおいては、良好な帯電環境安定性を維持しながら、十分な転写性が得られるため、フルカラー画像形成装置において使用される各色のカラートナーとして使用した場合、形成される画像に中抜けが発生するのを有効に抑制することができる。

【0074】

また、この発明における静電荷像現像用トナーにおいては、上記のように良好な帯電環境安定性を維持しながら十分な転写性が得られるため、どのようなタイプの定着装置を有する画像形成装置にも使用することができ、例えば、ローラ等の定着部材に塗布される離型用オイルの量が低減されたタイプの定着装置、すなわち離型用オイルの塗布量が 4 mg/m^2 以下の定着装置や、離型用オイルを塗布しないタイプの定着装置を用いた画像形成装置においても、形成される画像に中抜けが発生するのを有効に抑制することができる。

【0075】

また、この発明における静電荷像現像用トナーは、キャリアを使用しない1成分現像剤として使用することも、キャリアと一緒に用いる2成分現像剤として使用することもできる。

【実施例】

【0076】

以下、この発明の実施例に係る静電荷像現像用トナー及びその製造方法について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例における静電荷像現像用トナーが優れていることを明らかにする。

【0077】

実施例1～9及び比較例1、2の静電荷像現像用トナーを製造するにあたり、下記のようにして樹脂微粒子A1～A4の分散液、着色剤微粒子B1～B3の分散液、及びワックスC1、C2の分散液を調製した。

【0078】

（ワックスC1の分散液の調製）

蒸留水を680重量部、カルナウバワックス（セラルカ野田社製）を180重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ネオゲンSC：第一工業製薬社製）を17重量部の割合で混合し、これらを高圧せん断にかけて乳化分散させ、ワックスC1の分散液を得た。なお、分散されたワックスC1の粒径を動的光散乱粒度分布測定装置（ELS-80

0:大塚電子工業社製)を用いて測定したところ、体積平均粒径は110nmであった。

【0079】

(ワックスC2の分散液の調製)

蒸留水を680重量部、ペンタエリスリトールエステルからなるワックス(ユニスターH476:日本油脂社製)を180重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ネオゲンSC:第一工業製薬社製)を17重量部の割合で混合し、これらを高圧せん断にかけて乳化分散させ、ワックスC2の分散液を得た。なお、分散されたワックスC2の粒径を動的光散乱粒度分布測定装置(ELS-800:大塚電子工業社製)を用いて測定したところ、体積平均粒径は130nmであった。

【0080】

(樹脂微粒子A1の分散液の調製)

攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、蒸留水を450重量部、ドデシル硫酸ナトリウムを0.56重量部の割合で加え、窒素気流下においてこれを攪拌しながら80℃まで昇温させた後、これに1wt%の過硫酸カリウム水溶液を120重量部添加させた。次に、スチレンが117重量部、アクリル酸ブチルが41重量部、メタクリル酸が14重量部、n-オクチルメルカプタンが3重量部の割合になった単量体の混合液を1.5時間かけて滴下し、2時間保持して重合させた後、これを室温まで冷却させて樹脂微粒子A1の分散液を調製した。なお、このようにして得た樹脂微粒子A1の重量平均分子量は58000、ガラス転移温度 T_g は52℃、軟化点 T_m は108℃であり、また動的光散乱粒度分布測定装置(ELS-800:大塚電子工業社製)を用いて測定した体積平均粒径は150nmであった。

【0081】

ここで、重量平均分子量については、ゲルパーミシオンクロマトグラフィー(807-IT型:日本分光工業社製)を用いて、カラム温度を40℃に保ちながら、キャリア溶媒をしてテトラヒドロフランを圧力1kg/cm²で流し、測定する試料30mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解させ、この溶液0.5mgを上記のキャリア溶媒と一緒に上記の装置内に導入し、ポリスチレン換算により求めた。

【0082】

また、ガラス転移温度 T_g については、示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用い、測定すべき資料10mgを精密に秤量してアルミニウムパンに入れ、一方、リファレンスとしてアルミナをアルミニウムパンに入れたものを用い、昇温速度30℃/minで常温から200℃まで昇温させた後、これを冷却し、昇温速度10℃/minで20~120℃の間で測定を行い、この昇温過程で30~90℃の範囲におけるメイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移温度 T_g とした。

【0083】

また、軟化点 T_m については、フローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、測定する試料1.0gを秤量し、直径1.0mm×長さ1.0mmのダイを使用し、昇温速度3.0℃/min、予熱時間180秒、加重30kg、測定温度範囲60~180℃の条件で測定を行い、上記の試料が1/2流出したときの温度を軟化点 T_m とした。

【0084】

(樹脂微粒子A2の分散液の調製)

攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、蒸留水を450重量部、ドデシル硫酸ナトリウムを0.56重量部の割合で加え、窒素気流下においてこれを攪拌しながら80℃まで昇温させた後、これに1wt%の過硫酸カリウム水溶液を120重量部添加させた。次に、スチレンが125重量部、アクリル酸ブチルが40重量部、メタクリル酸が2.5重量部、n-オクチルメルカプタンが3重量部の割合になった単量体の混合液を1.5時間かけて滴下し、2時間保持して重合させた後、これを室温まで冷却させて樹脂微粒子A2の分散液を調製した。なお、このようにして得た樹脂微粒子A2の重量平均分子量は62000、ガラス転移温度 T_g は65℃、軟化点 T_m は130℃であり、また

動的散乱粒度分布測定装置 (ELS-800: 大塚電子工業社製) を用いて測定した体積平均粒径は 120 nm であった。

【0085】

(樹脂微粒子 A3 の分散液の調製)

攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、蒸留水を 450 重量部、ドデシル硫酸ナトリウムを 0.56 重量部の割合で加え、窒素気流下においてこれを攪拌しながら 80℃ まで昇温させた後、これに 1 wt % の過硫酸カリウム水溶液を 120 重量部添加させた。次に、スチレンが 103 重量部、アクリル酸ブチルが 45 重量部、メタクリル酸が 13 重量部、n-オクチルメルカプタンが 5 重量部、帯電制御剤 (スピロンブラック TRH: 保土ヶ谷化学工業社製) が 2 重量部の割合になった単量体の混合液を 1.5 時間かけて滴下し、2 時間保持して重合させた後、これを室温まで冷却させて樹脂微粒子 A3 の分散液を調製した。なお、このようにして得た樹脂微粒子 A3 の重量平均分子量は 24000、ガラス転移温度 T_g は 45℃、軟化点 T_m は 98℃ であり、また動的散乱粒度分布測定装置 (ELS-800: 大塚電子工業社製) を用いて測定した体積平均粒径は 115 nm であった。

【0086】

(樹脂微粒子 A4 の分散液の調製)

攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、上記のワックス C2 の分散液を 45 重量部、蒸留水を 450 重量部、ドデシル硫酸ナトリウムを 0.56 重量部の割合で加え、窒素気流下においてこれを攪拌しながら 80℃ まで昇温させた後、これに 1 wt % の過硫酸カリウム水溶液を 120 重量部の割合で添加させた。次に、スチレンが 120 重量部、アクリル酸ブチルが 38 重量部、メタクリル酸が 13 重量部、n-オクチルメルカプタンが 3 重量部、帯電制御剤 (スピロンブラック TRH: 保土ヶ谷化学工業社製) が 2 重量部の割合になった単量体の混合液を 1.5 時間かけて滴下し、2 時間保持して重合させた後、これを室温まで冷却させて樹脂微粒子 A4 の分散液を調製した。なお、このようにして得た樹脂微粒子 A4 の重量平均分子量は 48000、ガラス転移温度 T_g は 55℃、軟化点 T_m は 110℃ であり、また動的散乱粒度分布測定装置 (ELS-800: 大塚電子工業社製) を用いて測定した体積平均粒径は 130 nm であった。

【0087】

(着色剤微粒子 B1 の分散液の調製)

蒸留水 180 重量部に、アニオン性界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ネオゲン SC: 第一工業製薬社製) を 10 重量部溶解させた後、これに着色剤としてカーボンブラック (リーガル 330R: キャボット社製) を 25 重量部加えて分散させ、着色剤微粒子 B1 の分散液を得た。なお、分散された着色剤微粒子 B1 の粒径を動的散乱粒度分布測定装置 (ELS-800: 大塚電子工業社製) を用いて測定したところ、体積平均粒径は 106 nm であった。

【0088】

(着色剤微粒子 B2 の分散液の調製)

蒸留水 180 重量部に、アニオン性界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ネオゲン SC: 第一工業製薬社製) を 10 重量部溶解させた後、これに着色剤としてシアン顔料 (銅フタロシアニン B15:3: 大日精化社製) を 25 重量部加えて分散させ、着色剤微粒子 B2 の分散液を得た。なお、分散された着色剤微粒子 B2 の粒径を動的散乱粒度分布測定装置 (ELS-800: 大塚電子工業社製) を用いて測定したところ、体積平均粒径は 110 nm であった。

【0089】

(着色剤微粒子 B3 の分散液の調製)

蒸留水 180 重量部に、曇点 80℃ のノニオン性界面活性剤 (ナロアクティール N-120: 三洋化成社製) を 10 重量部溶解させた後、これに着色剤としてシアン顔料 (銅フタロシアニン B15:3: 大日精化社製) を 25 重量部加えて分散させ、着色剤微粒子 B3 の分散液を得た。なお、分散された着色剤微粒子 B3 の粒径を動的散乱粒度分布測定

装置 (ELS-800: 大塚電子工業社製) を用いて測定したところ、体積平均粒径は 110 nm であった。

【0090】

(実施例 1)

実施例 1 においては、コア粒子を得るにあたり、ガラス転移温度 T_g が 52℃ の樹脂微粒子 A1 の分散液と、着色剤微粒子 B1 の分散液と、ワックス C1 の分散液とを用いるようにした。

【0091】

そして、攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、上記の樹脂微粒子 A1 の分散液を 240 重量部、着色剤微粒子 B1 の分散液を 24 重量部、ワックス C1 の分散液を 13.6 重量部、アニオン性界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ネオゲン SC: 第一工業製薬社製) を 5 重量部、蒸留水を 240 重量部の割合で加え、これらを攪拌しながら 2N 水酸化ナトリウム水溶液を添加して混合分散液の pH を 10.0 に調整した後、これに 50 wt% の塩化マグネシウム水溶液を 40 重量部添加し、これらを攪拌しながら 80℃ に昇温させて 0.5 時間保持した後、さらに 88℃ まで昇温させて 0.5 時間保持して、コア粒子の分散液を得た。なお、このコア粒子の体積平均粒径 r を、コールターマルチサイザー II (コールタカウンタ社製) を用い、アパチャーチューブ 50 μm を使用して測定した結果、このコア粒子の体積平均粒径 r は 4.3 μm であった。

【0092】

次に、上記のコア粒子の分散液を 75℃ まで冷却した後、このコア粒子の分散液にガラス転移温度 T_g が 55℃ の樹脂微粒子 A4 の分散液を 38 重量部添加し、これを 83℃ まで昇温させて 1.5 時間保持し、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子 A4 が融着された第 1 の被覆層を形成した。

【0093】

次いで、上記の反応器内にガラス転移温度 T_g が 65℃ の樹脂微粒子 A2 の分散液を 20 重量部添加し、これをさらに 1 時間保持した後、20 wt% の塩化ナトリウム水溶液を 120 重量部添加し、これを 92℃ まで昇温させて 1 時間保持し、コア粒子の表面に形成された上記の第 1 の被覆層の上に樹脂微粒子 A2 が融着されて第 2 の被覆層が形成されたトナー粒子の分散液を得た。

【0094】

そして、これを室温まで冷却して濾過し、得られたトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させてトナー粒子を得た。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液は無色透明であり、上記の着色剤がトナー粒子中に取り込まれていることが確認できた。また、乾燥後のトナー粒子を SEM 観察したところ、このトナー粒子の表面が滑らかであり、着色剤が露出していなかった。なお、このトナー粒子の体積平均粒径 D_{50} は 4.4 μm であり、上記の第 1 及び第 2 の被覆層の合計の平均厚み d は 0.05 μm になっており、上記のコア粒子の体積平均粒径 r に対するこの平均厚み d の比 (d/r) は、0.012 になっていた。

【0095】

そして、上記のトナー粒子 100 重量部に対して、疎水性シリカ (H-2000: クラリアント社製) を 0.5 重量部、酸化チタン (STT30A: チタン工業社製) を 1.0 重量部、体積平均粒径が 0.2 μm のチタン酸ストロンチウムを 1.0 重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40 m/sec の条件で 60 秒間混合処理した後、目開き 90 μm の篩でふるい、実施例 1 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0096】

(実施例 2)

実施例 2 においては、コア粒子を得るにあたり、上記の実施例 1 におけるガラス転移温度 T_g が 52℃ の樹脂微粒子 A1 の分散液に代えて、ガラス転移温度 T_g が 65℃ の樹脂微粒子 A2 の分散液を用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、体積平均粒径 r が 4.3 μm になったコア粒子を得た。

【0097】

また、上記の実施例1の場合と同様にして、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子A4が融着された第1の被覆層を形成し、さらにこの第1の被覆層の上に樹脂微粒子A2が融着されて第2の被覆層が形成されたトナー粒子を得た。

【0098】

そして、このようにして得たトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させた。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液は無色透明であり、上記の着色剤がトナー粒子中に取り込まれていることが確認できた。また、乾燥後のトナー粒子をSEM観察したところ、このトナー粒子の表面が滑らかであり、着色剤が露出していなかった。なお、このトナー粒子の体積平均粒径D50は $4.8\mu\text{m}$ であり、上記の第1及び第2の被覆層の合計の平均厚みdは $0.25\mu\text{m}$ になっており、上記のコア粒子の体積平均粒径rに対するこの平均厚みdの比(d/r)は、0.058になっていた。

【0099】

その後は、上記の実施例1の場合と同様に、上記のトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ(H-2000:クラリアント社製)を0.5重量部、酸化チタン(STT30A:チタン工業社製)を1.0重量部、体積平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを1.0重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40m/sec の条件で60秒間混合処理した後、目開き $90\mu\text{m}$ の篩でふるい、実施例2の静電荷像現像用トナーを得た。

【0100】

(実施例3)

実施例3においては、コア粒子を得るにあたり、上記の実施例1におけるワックスC1の分散液に代えて、ワックスC2の分散液を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、体積平均粒径rが $4.3\mu\text{m}$ になったコア粒子を得た。

【0101】

また、上記の実施例1の場合と同様にして、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子A4が融着された第1の被覆層を形成し、さらにこの第1の被覆層の上に樹脂微粒子A2が融着されて第2の被覆層が形成されたトナー粒子を得た。

【0102】

そして、このようにして得たトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させた。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液は無色透明であり、上記の着色剤がトナー粒子中に取り込まれていることが確認できた。また、乾燥後のトナー粒子をSEM観察したところ、このトナー粒子の表面が滑らかであり、着色剤が露出していなかった。なお、このトナー粒子の体積平均粒径D50は $4.6\mu\text{m}$ であり、上記の第1及び第2の被覆層の合計の平均厚みdは $0.15\mu\text{m}$ になっており、上記のコア粒子の体積平均粒径rに対するこの平均厚みdの比(d/r)は、0.035になっていた。

【0103】

その後は、上記の実施例1の場合と同様に、上記のトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ(H-2000:クラリアント社製)を0.5重量部、酸化チタン(STT30A:チタン工業社製)を1.0重量部、体積平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを1.0重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40m/sec の条件で60秒間混合処理した後、目開き $90\mu\text{m}$ の篩でふるい、実施例3の静電荷像現像用トナーを得た。

【0104】

(実施例4)

実施例4においては、コア粒子を得るにあたり、上記の実施例1の場合と同様に、ガラス転移温度 T_g が 52°C の樹脂微粒子A1の分散液と、着色剤微粒子B1の分散液と、ワックスC1の分散液とを用いるようにした。

【0105】

そして、攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、上記の樹脂微粒子 A 1 の分散液を 240 重量部、着色剤微粒子 B 1 の分散液を 24 重量部、ワックス C 1 の分散液を 13.6 重量部、蒸留水を 240 重量部の割合で加え、これらを攪拌しながら 2N 水酸化ナトリウム水溶液を添加して混合分散液の pH を 10.0 に調整した後、これに 50 wt % の塩化マグネシウム水溶液を 40 重量部添加し、これらを攪拌しながら 70℃ まで昇温させ、これを 1.5 時間保持してコア粒子の分散液を得た。なお、このコア粒子の体積平均粒径 r は $4.1 \mu\text{m}$ であった。

【0106】

次に、上記のコア粒子の分散液にガラス転移温度 T_g が 55℃ の樹脂微粒子 A 4 の分散液を 38 重量部、50 wt % の塩化マグネシウム水溶液を 20 重量部添加して 1.5 時間保持し、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子 A 4 が融着された第 1 の被覆層を形成した。

【0107】

次いで、上記の分散液を 83℃ まで昇温させた後、ガラス転移温度 T_g が 65℃ の樹脂微粒子 A 2 の分散液を 20 重量部添加して 1 時間保持した後、20 wt % の塩化ナトリウム水溶液を 120 重量部添加し、これを 92℃ まで昇温させて 1 時間保持し、コア粒子の表面に形成された上記の第 1 の被覆層の上に樹脂微粒子 A 2 が融着されて第 2 の被覆層が形成されたトナー粒子の分散液を得た。

【0108】

そして、これを室温まで冷却して濾過し、この得られたトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させてトナー粒子を得た。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液は無色透明であり、上記の着色剤がトナー粒子中に取り込まれていることが確認できた。また、乾燥後のトナー粒子を SEM 観察したところ、このトナー粒子の表面が滑らかであり、着色剤が露出していなかった。なお、このトナー粒子の体積平均粒径 D_{50} は $4.3 \mu\text{m}$ であり、上記の第 1 及び第 2 の被覆層の合計の平均厚み d は $0.10 \mu\text{m}$ になっており、上記のコア粒子の体積平均粒径 r に対するこの平均厚み d の比 (d/r) は、0.024 になっていた。

【0109】

その後は、上記の実施例 1 の場合と同様に、上記のトナー粒子 100 重量部に対して、疎水性シリカ (H-2000: クラリアント社製) を 0.5 重量部、酸化チタン (STT 30A: チタン工業社製) を 1.0 重量部、体積平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを 1.0 重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40 m/sec の条件で 60 秒間混合処理した後、目開き 90 μm の篩でふるい、実施例 4 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0110】

(実施例 5)

実施例 5 においては、コア粒子を得るにあたり、上記の実施例 4 におけるガラス転移温度 T_g が 52℃ の樹脂微粒子 A 1 の分散液に代えて、ガラス転移温度 T_g が 65℃ の樹脂微粒子 A 2 の分散液を用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、体積平均粒径 r が $4.1 \mu\text{m}$ になったコア粒子を得た。

【0111】

また、上記の実施例 4 の場合と同様にして、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子 A 4 が融着された第 1 の被覆層を形成し、さらにこの第 1 の被覆層の上に樹脂微粒子 A 2 が融着されて第 2 の被覆層が形成されたトナー粒子を得た。

【0112】

そして、このようにして得たトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させた。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液は無色透明であり、上記の着色剤がトナー粒子中に取り込まれていることが確認できた。また、乾燥後のトナー粒子を SEM 観察したところ、このトナー粒子の表面が滑らかであり、着色剤が露出していなかった。なお、このトナー粒子の体積平均粒径 D_{50} は $4.9 \mu\text{m}$ で

あり、上記の第1及び第2の被覆層の合計の平均厚み d は $0.40\mu\text{m}$ になっており、上記のコア粒子の体積平均粒径 r に対するこの平均厚み d の比(d/r)は、 0.098 になっていた。

【0113】

その後は、上記の実施例1の場合と同様に、上記のトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ(H-2000:クラリアント社製)を0.5重量部、酸化チタン(STT30A:チタン工業社製)を1.0重量部、体積平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを1.0重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40m/sec の条件で60秒間混合処理した後、目開き $90\mu\text{m}$ の篩でふるい、実施例5の静電荷像現像用トナーを得た。

【0114】

(実施例6)

実施例6においては、コア粒子を得るにあたり、ガラス転移温度 T_g が 52°C の樹脂微粒子A1の分散液と、着色剤微粒子B3の分散液と、ワックスC1の分散液とを用いるようにした。

【0115】

そして、攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、上記の樹脂微粒子A1の分散液を240重量部、着色剤微粒子B3の分散液を24重量部、ワックスC1の分散液を13.6重量部、曇点が 80°C のノニオン性界面活性剤(ナロアクティーN-160;三洋化成社製)を5重量部、蒸留水を240重量部の割合で加え、これらを攪拌しながら2N水酸化ナトリウム水溶液を添加して混合分散液の pH を 10.0 に調整した後、これに $50\text{wt}\%$ の塩化マグネシウム水溶液を40重量部添加し、これらを攪拌しながら 82°C まで昇温させて0.5時間保持した後、さらに 88°C まで昇温させて0.5時間保持して、コア粒子の分散液を得た。なお、このコア粒子の体積平均粒径 r は $4.3\mu\text{m}$ であった。

【0116】

次に、上記のコア粒子の分散液を 75°C まで冷却した後、上記のコア粒子の分散液にガラス転移温度 T_g が 55°C の樹脂微粒子A4の分散液を38重量部、 $50\text{wt}\%$ の塩化マグネシウム水溶液を20重量部添加し、これを 82°C まで昇温させて1.5時間保持し、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子A4が融着された第1の被覆層を形成した。

【0117】

次いで、上記の分散液にガラス転移温度 T_g が 65°C の樹脂微粒子A2の分散液を20重量部添加して1時間保持した後、 $20\text{wt}\%$ の塩化ナトリウム水溶液を120重量部添加し、これを 92°C まで昇温させて1時間保持し、コア粒子の表面に形成された上記の第1の被覆層の上に樹脂微粒子A2が融着されて第2の被覆層が形成されたトナー粒子の分散液を得た。

【0118】

そして、これを室温まで冷却して濾過し、この得られたトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させてトナー粒子を得た。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液は無色透明であり、上記の着色剤がトナー粒子中に取り込まれていることが確認できた。また、乾燥後のトナー粒子をSEM観察したところ、このトナー粒子の表面が滑らかであり、着色剤が露出していなかった。なお、このトナー粒子の体積平均粒径 D_{50} は $4.4\mu\text{m}$ であり、上記の第1及び第2の被覆層の合計の平均厚み d は $0.05\mu\text{m}$ になっており、上記のコア粒子の体積平均粒径 r に対するこの平均厚み d の比(d/r)は、 0.012 になっていた。

【0119】

その後は、上記の実施例1の場合と同様に、上記のトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ(H-2000:クラリアント社製)を0.5重量部、酸化チタン(STT30A:チタン工業社製)を1.0重量部、体積平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを1.0重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40m

／secの条件で60秒間混合処理した後、目開き90 μ mの篩でふるい、実施例6の静電荷像現像用トナーを得た。

【0120】

(実施例7)

実施例7においては、コア粒子を得るにあたり、上記の実施例6におけるワックスC1の分散液に代えて、ワックスC2の分散液を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、体積平均粒径 r が4.3 μ mになったコア粒子を得た。

【0121】

また、上記の実施例6の場合と同様にして、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子A4が融着された第1の被覆層を形成し、さらにこの第1の被覆層の上に樹脂微粒子A2が融着されて第2の被覆層が形成されたトナー粒子を得た。

【0122】

そして、このようにして得たトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させた。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液は無色透明であり、上記の着色剤がトナー粒子中に取り込まれていることが確認できた。また、乾燥後のトナー粒子をSEM観察したところ、このトナー粒子の表面が滑らかであり、着色剤が露出していなかった。なお、このトナー粒子の体積平均粒径 D_{50} は4.8 μ mであり、上記の第1及び第2の被覆層の合計の平均厚み d は0.25 μ mになっており、上記のコア粒子の体積平均粒径 r に対するこの平均厚み d の比(d/r)は、0.058になっていた。

【0123】

その後は、上記の実施例1の場合と同様に、上記のトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ(H-2000:クラリアント社製)を0.5重量部、酸化チタン(STT30A:チタン工業社製)を1.0重量部、体積平均粒径が0.2 μ mのチタン酸ストロンチウムを1.0重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速40m/secの条件で60秒間混合処理した後、目開き90 μ mの篩でふるい、実施例7の静電荷像現像用トナーを得た。

【0124】

(実施例8)

実施例8においては、コア粒子を得るにあたり、ガラス転移温度 T_g が52℃の樹脂微粒子A1の分散液と、着色剤微粒子B3の分散液と、ワックスC1の分散液とを用いるようにした。

【0125】

そして、攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、上記の樹脂微粒子A1の分散液を240重量部、着色剤微粒子B3の分散液を24重量部、ワックスC1の分散液を13.6重量部、曇点が80℃のノニオン性界面活性剤(ナロアクティーN-120:三洋化成社製)を5重量部、蒸留水を240重量部の割合で加え、これらを攪拌しながら2N水酸化ナトリウム水溶液を添加して混合分散液のpHを10.0に調整した後、これに50wt%の塩化マグネシウム水溶液を40重量部添加し、これらを攪拌しながら80℃まで昇温させて0.5時間保持した後、さらに88℃まで昇温させて0.5時間保持し、コア粒子の分散液を得た。なお、このコア粒子の体積平均粒径 r は4.3 μ mであった。

【0126】

次に、上記のコア粒子の分散液を75℃まで冷却した後、上記のコア粒子の分散液にガラス転移温度 T_g が45℃の樹脂微粒子A3の分散液を28重量部添加し、83℃まで昇温させて0.5時間保持し、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子A3が融着された第1の被覆層を形成した。

【0127】

また、この分散液を75℃まで冷却した後、この分散液にガラス転移温度 T_g が55℃の樹脂微粒子A4の分散液を38重量部添加し、82℃まで昇温させて1.5時間保持し

、コア粒子の表面に形成された上記の第1の被覆層の上に樹脂微粒子A4が融着された第2の被覆層を形成した。

【0128】

次に、上記の分散液にガラス転移温度 T_g が 65°C の樹脂微粒子A2の分散液を20重量部添加して1時間保持した後、20wt%の塩化ナトリウム水溶液を120重量部添加し、これを 92°C まで昇温させて1時間保持し、上記の第2の被覆層の上に樹脂微粒子A2が融着されて第3の被覆層が形成されたトナー粒子の分散液を得た。

【0129】

そして、これを室温まで冷却して濾過し、この得られたトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させてトナー粒子を得た。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液は無色透明であり、上記の着色剤がトナー粒子中に取り込まれていることが確認できた。また、乾燥後のトナー粒子をSEM観察したところ、このトナー粒子の表面が滑らかであり、着色剤が露出していなかった。なお、このトナー粒子の体積平均粒径 D_{50} は $4.6\mu\text{m}$ であり、上記の第1～第3の被覆層の合計の平均厚み d は $0.15\mu\text{m}$ になっており、上記のコア粒子の体積平均粒径 r に対するこの平均厚み d の比 (d/r) は、0.035になっていた。

【0130】

その後は、上記の実施例1の場合と同様に、上記のトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ (H-2000: クラリアント社製) を0.5重量部、酸化チタン (STT30A: チタン工業社製) を1.0重量部、体積平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを1.0重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40m/sec の条件で60秒間混合処理した後、目開き $90\mu\text{m}$ の篩でふるい、実施例8の静電荷像現像用トナーを得た。

【0131】

(実施例9)

実施例9においては、コア粒子を得るにあたり、上記の実施例8におけるワックスC1の分散液に代えて、ワックスC2の分散液を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、体積平均粒径 r が $4.3\mu\text{m}$ になったコア粒子を得た。

【0132】

また、上記の実施例8の場合と同様にして、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子A3が融着された第1の被覆層を形成し、またこの第1の被覆層の上に樹脂微粒子A4が融着された第2の被覆層を形成し、さらにこの第2の被覆層の上に樹脂微粒子A2が融着されて第3の被覆層が形成されたトナー粒子を得た。

【0133】

そして、このようにして得たトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させた。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液は無色透明であり、上記の着色剤がトナー粒子中に取り込まれていることが確認できた。また、乾燥後のトナー粒子をSEM観察したところ、このトナー粒子の表面が滑らかであり、着色剤が露出していなかった。なお、このトナー粒子の体積平均粒径 D_{50} は $4.8\mu\text{m}$ であり、上記の第1～第3の被覆層の合計の平均厚み d は $0.25\mu\text{m}$ になっており、上記のコア粒子の体積平均粒径 r に対するこの平均厚み d の比 (d/r) は、0.058になっていた。

【0134】

その後は、上記の実施例1の場合と同様に、上記のトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ (H-2000: クラリアント社製) を0.5重量部、酸化チタン (STT30A: チタン工業社製) を1.0重量部、体積平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを1.0重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40m/sec の条件で60秒間混合処理した後、目開き $90\mu\text{m}$ の篩でふるい、実施例9の静電荷像現像用トナーを得た。

【0135】

【比較例 1】

比較例 1 においては、トナー粒子を得るにあたり、ガラス転移温度 T_g が 52°C の樹脂微粒子 A 1 の分散液と、着色剤微粒子 B 1 の分散液と、ワックス C 1 の分散液とを用いるようにした。

【0136】

そして、攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、上記の樹脂微粒子 A 1 の分散液を 288 重量部、着色剤微粒子 B 1 の分散液を 24 重量部、ワックス C 1 の分散液を 13.6 重量部、蒸留水を 240 重量部の割合で加え、これらを攪拌しながら 2N 水酸化ナトリウム水溶液を添加して混合分散液の pH を 10.0 に調整した後、これに 50 wt % の塩化マグネシウム水溶液を 40 重量部添加し、これらを攪拌しながら 70°C まで昇温させて 1.5 時間保持した後、20 wt % の塩化ナトリウム水溶液を 120 重量部添加し、これを 92°C に昇温させて 1 時間保持して、凝集粒子を融着させると共に粒子の円形度を高め、被覆層が形成されていないコア粒子だけからなるトナー粒子の分散液を得た。

【0137】

次いで、これを室温まで冷却して濾過し、この得られたトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させてトナー粒子を得た。ここで、上記のように洗浄・濾過を行った場合、濾液が若干着色しており、トナー粒子中に上記の着色剤が十分に取り込まれていなかった。また、乾燥後のトナー粒子を SEM 観察したところ、着色剤の一部がトナー粒子の表面に露出していた。なお、このトナー粒子の体積平均粒径 D_{50} は $4.7\mu\text{m}$ であった。

【0138】

その後は、上記の実施例 1 の場合と同様に、上記のトナー粒子 100 重量部に対して、疎水性シリカ (H-2000: クラリアント社製) を 0.5 重量部、酸化チタン (STT 30A: チタン工業社製) を 1.0 重量部、体積平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを 1.0 重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速 40m/sec の条件で 60 秒間混合処理した後、目開き $90\mu\text{m}$ の篩でふるい、比較例 1 の静電荷像現像用トナーを得た。

【0139】

【比較例 2】

比較例 2 においては、コア粒子を得るにあたり、ガラス転移温度 T_g が 52°C の樹脂微粒子 A 1 の分散液と、着色剤微粒子 B 2 の分散液と、ワックス C 1 の分散液とを用いるようにした。

【0140】

そして、攪拌装置と冷却管と温度センサーとを備えた反応器内に、上記の樹脂微粒子 A 1 の分散液を 30 重量部、着色剤微粒子 B 2 の分散液を 24 重量部、ワックス C 1 の分散液を 13.6 重量部、蒸留水を 240 重量部の割合で加え、これらを攪拌しながら 2N 水酸化ナトリウム水溶液を添加して混合分散液の pH を 10.0 に調整した後、これに 50 wt % の塩化マグネシウム水溶液を 40 重量部添加し、これらを攪拌しながら 70°C までに昇温させ、これを 1.5 時間保持して、コア粒子の分散液を得た。なお、このコア粒子の体積平均粒径 r は $2.1\mu\text{m}$ であった。

【0141】

次に、上記のコア粒子の分散液にガラス転移温度 T_g が 65°C の樹脂微粒子 A 2 の分散液を 330 重量部添加し、これを 83°C まで昇温させて 0.5 時間保持した後、20 wt % の塩化ナトリウム水溶液を 120 重量部添加し、これを 92°C まで昇温させて 1 時間保持し、上記のコア粒子の表面に樹脂微粒子 A 2 が融着されて第 1 の被覆層が形成されたトナー粒子の分散液を得た。

【0142】

そして、これを室温まで冷却して濾過し、得られたトナー粒子に対して蒸留水を用いた洗浄・濾過を数回繰り返した後、これを乾燥させてトナー粒子を得た。なお、このトナー

粒子の体積平均粒径D50は4.8 μm であり、上記の第1の被覆層の平均厚みdは1.35 μm になっており、上記のコア粒子の体積平均粒径rに対するこの平均厚みdの比(d/r)は、0.64になっていた。

【0143】

その後は、上記の実施例1の場合と同様に、上記のトナー粒子100重量部に対して、疎水性シリカ(H-2000:クラリアント社製)を0.5重量部、酸化チタン(STT30A:チタン工業社製)を1.0重量部、体積平均粒径が0.2 μm のチタン酸ストロンチウムを1.0重量部の割合で添加し、これらをヘンシェルミキサーにより周速40m/secの条件で60秒間混合処理した後、目開き90 μm の篩でふるい、比較例2の静電荷像現像用トナーを得た。

【0144】

次に、上記のようにして製造した実施例1~9及び比較例1,2の各静電荷像現像用トナーについて耐熱性の評価を行い、その結果を下記の表1に示した。なお、耐熱性の評価については、各トナー10gをそれぞれ50℃の高温下において24時間放置した後、各トナーの状態を目視により観察し、凝集物が全く見られない場合を○、凝集物が10個未満の場合を△、凝集物が10個以上の場合を×で示した。

【0145】

また、上記の実施例1~9及び比較例1,2の各静電荷像現像用トナーの耐剥離性及び耐オフセット性の評価を行い、その結果を下記の表1に示した。

【0146】

ここで、上記の各静電荷像現像用トナーの耐剥離性及び耐オフセット性を調べるにあたっては、各静電荷像現像用トナーをそれぞれキャリアと混合させて、トナー濃度が6wt%になった各現像剤を調製した。なお、キャリアとしては、ポリエステル系樹脂(NE-1110:花王社製)を100重量部、磁性粒子(マグネタイトEPT-1000:戸田工業社製)を700重量部、カーボンブラック(モーガルL:キャボット社製)を2重量部の割合にしてヘンシェルミキサーで十分混合し、シリンダ部の温度を180℃、シリンダヘッド部の温度を170℃に設定した二軸押出混練機によりこの混合物を溶融混練し、この混練物を冷却させた後、ハンマーミルで粗粉碎し、さらにジェット粉碎機で微粉碎し、これを分級して得た体積平均粒径が40 μm のバインダ型キャリアを用いた。

【0147】

そして、耐剥離性については、オイルレス定着器を備えた市販のデジタル複写機(DIALTA Di350:ミノルタ社製)に上記の各現像剤を使用し、定着温度を120℃~170℃の範囲において2℃刻みで変化させながら、それぞれトナー付着量が2.0mg/cm²になった1.5cm×1.5cmのベタ画像を記録紙に定着させ、この画像部分の中央で記録紙を折り曲げて画像の剥離を目視により調べ、画像が若干剥離した時の定着温度と、画像が全く剥離しない下限の定着温度との間の温度を定着下限温度とし、定着下限温度が142℃未満の場合を◎、定着下限温度が142℃以上、146℃未満である場合を○、定着下限温度が146℃以上、152℃未満で実用上問題がない場合を△、定着下限温度が152℃以上で実用上問題がある場合を×で示した。

【0148】

また、耐オフセット性については、上記の各現像剤を上記のデジタル複写機(DIALTA Di350:ミノルタ社製)に使用し、定着システム速度を1/2にし、定着温度を130℃~190℃の範囲において、5℃刻みで変化させながらそれぞれハーフトーン画像を複写し、オフセットの状態を目視で観察し、オフセットが発生する温度を測定して、オフセット発生温度が168℃以上である場合を◎、オフセット発生温度が160℃以上、168℃未満である場合を○、オフセット発生温度が155℃以上、160℃未満で実用上問題がない場合を△、オフセット発生温度が155℃未満で実用上問題がある場合を×で示した。

【0149】

また、上記の実施例1~9及び比較例1,2の各静電荷像現像用トナーにおける環境安

定性の評価を行い、その結果を下記の表 1 に示した。

【0150】

ここで、各静電荷像現像用トナーの環境安定性を調べるにあたっては、低温低湿環境（10℃、15%）で24時間保管した現像剤 30 g と、高温高湿環境（30℃、85%）で24時間保管した現像剤 30 g とを、それぞれ 50 c c のポリエチレン容器に入れ、ボールミルにより 120 r p m で 5 分間攪拌させた後、ブローオフ法により各静電荷像現像用トナーの帯電量を測定し、低温低湿環境条件で保管した場合と、高温高湿環境条件で保管した場合における各トナーの帯電量の差を求め、この差の絶対値が $6 \mu C/g$ 未満である場合を◎、この差の絶対値が $6 \mu C/g$ 以上、 $7 \mu C/g$ 未満である場合を○、この差の絶対値が $7 \mu C/g$ 以上、 $8 \mu C/g$ 未満である場合を△、この差の絶対値が $8 \mu C/g$ 以上、 $9 \mu C/g$ 未満である場合を×、この差の絶対値が $9 \mu C/g$ 以上である場合を××で示した。

【0151】

また、上記の実施例 1～9 及び比較例 1，2 の各静電荷像現像用トナーの耐ストレス性の評価を行い、その結果を下記の表 1 に示した。ここで、耐ストレス性については、上記の各現像剤を上記のデジタル複写機（DIALTA Di 350：ミノルタ社製）に使用し、白紙画像を連続して 10 万枚プリントした後、トナーの微粉が感光体の表面に薄層状に付着したかを調べ、付着しなかった場合を○、付着した場合を×で示した。

【0152】

【表1】

	樹脂Tg (°C)			r (μm)	D50 (μm)	d (μm)	d/r	耐熱性	環境 安定性	耐剥離 性	耐オフ セット 性	耐スト レス性
	コア粒 子	第1 被覆層	第2 被覆層	第3 被覆層								
実施例1	52	55	65	—	4.3	4.4	0.05	0.012	○	◎	◎	○
実施例2	65	55	65	—	4.3	4.8	0.25	0.058	○	◎	◎	○
実施例3	52	55	65	—	4.3	4.6	0.15	0.035	○	◎	◎	○
実施例4	52	55	65	—	4.1	4.3	0.10	0.024	○	◎	◎	○
実施例5	65	55	65	—	4.1	4.9	0.40	0.098	○	◎	◎	○
実施例6	52	55	65	—	4.3	4.4	0.05	0.012	○	◎	◎	○
実施例7	52	55	65	—	4.3	4.8	0.25	0.058	○	◎	◎	○
実施例8	52	45	55	65	4.3	4.6	0.15	0.035	○	◎	◎	○
実施例9	52	45	55	65	4.3	4.8	0.25	0.058	○	◎	◎	○
比較例1	52	—	—	—	4.7	4.7	—	—	△	×	×	×
比較例2	52	65	—	—	2.1	4.8	1.35	0.64	○	×	×	○

【0153】

この結果から明らかなように、被覆層を形成していない比較例1の静電荷像現像用トナ

ーにおいては、耐熱性、環境安定性及び耐ストレス性が悪くなっており、またコア粒子に対して1つの厚い被覆層を設けた比較例2の静電荷像現像用トナーにおいては、環境安定性や耐剥離性及び耐オフセット性が低下していた。

【0154】

これに対して、上記の実施例1～9の各静電荷像現像用トナーにおいては、耐熱性、環境安定性、耐剥離性、耐オフセット性及び耐ストレス性がいずれも良好であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 着色剤や離型剤等がトナー粒子の表面に露出するのを抑制し、環境変動等によってトナーの帯電量が変動するのを防止し、良好な画像が安定して得られる静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも樹脂と着色剤とを含むコア粒子の表面が樹脂を用いた被覆層により被覆された静電荷像現像用トナーにおいて、分散液中に分散された少なくとも樹脂微粒子と着色剤微粒子とを凝集・融着させてコア粒子を形成すると共に被覆層を2層以上形成し、最外の被覆層以外の被覆層とコア粒子との少なくとも1つに含有され、コア粒子の体積平均粒径 r と被覆層全体の平均厚み d とが $0.01 \leq d/r \leq 0.6$ の関係を満たし、コア粒子の表面に被覆層が形成された粒子の体積平均粒径 $D5$ を $2 \sim 8 \mu m$ の範囲にした。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 1 1 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 7 9]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中心区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル

氏 名

ミノルタ株式会社